

PRODUCTION OF FINE POLYMER PARTICLE

Patent number: JP8113652
Publication date: 1996-05-07
Inventor: MISHIMA KENJI; YAMAGUCHI SHOHACHIRO;
MORIYASU TSUNEO
Applicant: NIPPON PAINT CO LTD
Classification:
- international: C08J3/12
- european:
Application number: JP19940264638 19941003
Priority number(s): JP19940264638 19941003; JP19940224246 19940824

Report a data error here

Abstract of JP8113652

PURPOSE: To produce fine polymer particles stably without adversely affecting the environment by dissolving a solid polymer material in a supercritical phase using specific substances and allowing the resultant soln. to rapidly expand. **CONSTITUTION:** A solid polymer material, pref. a synthetic resin or a coating powder, is dissolved in a supercritical phase using carbon dioxide and at least one polar org. solvent selected from among methanol, ethanol, propanol, and acetone and the resultant soln. is allowed to rapidly expand. The solid polymer material pref. comprises at least one material selected from among an acrylic resin, a polyester resin, an epoxy resin, an acrylic clear coating powder, an acrylic enamel coating powder, and a polyester enamel coating powder.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-113652

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 J 3/12

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-264638	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月3日	(72) 発明者	三島 健司 福岡市南区向新町2丁目6-15 リバーコート大橋南304号
(31) 優先権主張番号	特願平6-224246	(72) 発明者	山口 昌八郎 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)8月24日	(72) 発明者	森安 恒夫 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 安富 康男
特許法第30条第1項適用申請有り 平成6年7月20日～7月21日、化学工学会関西支部・徳島化学工学懇話会共催の「化学工学会徳島大会講演」において文書をもって発表			

(54) 【発明の名称】 高分子微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 環境に悪影響を及ぼさずに、高分子固体原料特に粉体塗料原料を、安定的に微粒子化する方法を提供する。

【構成】 高分子固体原料を、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させることを特徴とする高分子微粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子固体原料を、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させることを特徴とする高分子微粒子の製造方法。

【請求項2】 高分子固体原料が、合成樹脂又は粉体塗料である請求項1記載の高分子微粒子の製造方法。

【請求項3】 合成樹脂又は粉体塗料が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルクリヤー粉体塗料、アクリルエナメル粉体塗料及びポリエステルエナメル粉体塗料よりなる群から選択された少なくとも1種である請求項2記載の高分子微粒子の製造方法。

【請求項4】 高分子固体原料が、粉体塗料である請求項1記載の高分子微粒子の製造方法。

【請求項5】 極性有機溶媒が、メタノール、エタノール、プロパノール及びアセトンよりなる群から選択された少なくとも1種である請求項1、2、3又は4記載の高分子微粒子の製造方法。

【請求項6】 急速膨張させるにあたり、使用圧力及び吹き付け距離のうち少なくとも1つを制御することにより、製造する高分子微粒子の粒径分布を制御することを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の高分子微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高分子固体原料を微粒子化する方法に関し、更に詳しくは、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ急速膨張させることによる高分子微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 合成樹脂及びこれを含有する塗料等の高分子固体原料等を微粒子化することは、これらの利用価値を高めることから種々行われている。従来、高分子固体原料の微粒子化は、粉砕、反応法等により行われることが多かった。粉砕による高分子固体原料の微粒子化は、多くの機械的エネルギーを要し、例えば、 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を効率よく製造することは困難であった。また、粉砕時に不純物が混入したり、粒子の歪みが生じる等の問題があった。反応法による高分子固体原料の微粒子化では、溶媒等の不純物の混入のおそれがあり、製造した微粒子の精製が困難である等の問題があった。

【0003】 田中らによる文献（「高圧力の科学と技術」1巻、4号、263～271頁（1992））には、高温高圧下の超臨界水に無機酸化物や高分子を溶解した後、急速膨張することにより、溶けきれなくなった溶質が微粒子、繊維及び薄膜等となって析出するRESSの原理を利用して、 SiO_2 を微粒子化する技術が記載されている。このRESSの原理は、超臨界物に固体を溶解した状態で急速膨張させるところに特徴があったが、この技術は、超臨界水を利用するものであり、また SiO_2 の微粒子の製造に関するものであったので、高

分子固体原料の製造に実際に応用できる可能性を示唆するものではなかった。

【0004】 特表昭61-500210号公報には、有機溶媒の使用量を削減する目的で、塗料原料となるアクリル樹脂等を単独でも溶解するトルエン等の極性を持たない有機溶媒と超臨界流体との混合溶媒を形成させて急速膨張させることにより、微粒子又は薄膜を製造する技術が開示されている。

【0005】 しかしながら、特表昭61-500210号公報開示の技術は、有機溶媒のなかでも極性を有しないトルエン等を使用して高分子固体原料を溶解させた状態で急速膨張をさせるため、急速膨張後においても有機溶媒が残存し、この残存有機溶媒が高分子固体原料を再び溶解するので、安定的に微粒子化できない等の問題があった。更に、トルエン等の有機溶媒は人体に有害であるが、上記工程中に揮発することとなり、環境保護上の問題点があった。

【0006】 ところで、自動車、家電製品等の塗装にあたっては、種々の塗料が使用されている。近年、VOC規制が叫ばれるようになり、これらのうち、環境を汚染するおそれがある溶剤型塗料に代わるものとして水性塗料及び粉体塗料が注目されるようになった。しかしながら、水性塗料は、溶剤型塗料に比較して性能が劣る欠点を有しており、例えば、湿度からの影響を避けることができず、また揮発性の悪さから本質的に粘性制御の困難性を解決することができなかった。

【0007】 上記事情から、最近では粉体塗料が注目され、その品質の向上が望まれるようになった。粉体塗料の性能を向上させるためには、その微粒子を $30\sim 50\mu\text{m}$ 程度の粒子径とし、しかも粒子径の分布を一定の範囲内に制御する必要があった。

【0008】 更に、粉体塗料は、本質的に静電気の吸着力を応用して塗面に塗布し加熱熔融させて硬化させ、これにより塗膜を形成させるものであるから、スプレー等による塗面への塗布の工程において過剰分が生じることを避けることができないものであった。そこで、スプレー等の塗面への塗布工程の後に生じる過剰分を回収し再利用することができれば、経済面での利点が大きくまた環境保護の点からも優れたものとなるが、粉体塗料中に溶媒その他の異物が混入している場合には、塗布後の過剰分の再利用をすることが困難であった。

【0009】 粉体塗料は、これまで、高分子固体原料である固形塗料をペレット状に製造し、これを機械的に粉砕して製造するのが通常であった。この粉砕により製造された粉体塗料は、その粒子径を均一にするのが難しく、塗面への塗布したときに薄膜を形成させることが困難であることから、ガードレール、鋼管等の一定の用途のみに限定されているのが現状であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑

み、環境に悪影響を及ぼさずに、高分子固体原料特に粉体塗料原料を、安定的に微粒子化する方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、高分子固体原料を、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、その後急速膨張させることにより高分子微粒子を製造するところにある。

【0012】また本発明の要旨は、上記方法において、超臨界相を急速膨張させるにあたり、使用圧力及び吹き付け距離のうち少なくとも1つを制御することにより、製造する高分子微粒子の粒径分布を制御するところにある。

【0013】本発明の製造方法を適用することができる高分子固体原料としては特に制限されず、一般に使用されている合成樹脂及びこれを含有する塗料等を挙げることができる。このようなものとして、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルクリヤー粉体塗料、ポリエステルエナメル粉体塗料等を挙げることができる。

【0014】本発明の製造方法は、特に上記高分子固体原料が粉体塗料である場合には、利用価値の高いものである。上記粉体塗料としては、通常自動車、家電製品等の塗装に使用されるものであれば特に限定されず、例えば、アクリルクリヤー粉体塗料、ポリエステルエナメル粉体塗料等を挙げることができる。

【0015】本発明においては、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて、上記高分子固体原料を超臨界相に溶解する。上記極性有機溶媒としては特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン等を挙げることができる。上記極性有機溶媒は、トルエン等の非極性溶媒とは異なり、微粒子化した高分子を溶解することがなく、特に粉体塗料を製造する場合には微粒子中に混入するおそれがない。また、いずれも人体への影響が少なく、環境汚染の心配がない。

【0016】本発明においては、上記高分子固体原料を、二酸化炭素及び上記極性有機溶媒を用いて超臨界相を形成させ、急速膨張させる装置を用いて、微粒子の製造を行う。本発明で使用される微粒子製造装置としては、例えば、図1に示すようなRESSの原理による超臨界流体を用いた装置を使用することができる。上記微粒子製造装置は、ポンペ1からストップバルブV-2までの昇圧部及びその下流の抽出部よりなる。

【0017】昇圧部は、下記よりなる。ポンペ1は、液体二酸化炭素を昇圧用ポンプ5へ送るため、サイフォン式の二酸化炭素ポンプを用いる。ポンペから送られる液体二酸化炭素中の水分を除去するために、ポンペとポンプの間に乾燥管2を置く。乾燥管の仕様は、材質SUS316、最高使用圧力20MPa、内径35.5mm、長さ310mmでよい。

【0018】また、乾燥剤には、例えば、モレキュラーシーブ5A(1/16inch Pellet, GLサイエンス社製)を使用する。乾燥管により水分を除去された液体二酸化炭素は、冷却ユニット3、例えば、BL-22(ヤマト科学社製)によって約-12℃に保たれたエチレングリコールにより冷却され、昇圧用ポンプ5(ガス供給ポンプ)に送られる。ガス供給ポンプは、高圧用シングルブランチポンプ、例えば、APS-5L(最大圧力58.8MPa、常用圧力49.0MPa、流量0.5~5.2ml/min, GLサイエンス社製)を使用する。

【0019】ポンプヘッド部分には、液体二酸化炭素の気化を防ぐために冷却ユニットを装着している。また、ガス供給ポンプ内にゴミ等の不純物が混入することを防ぐためにフィルター4として、例えば、FT4-10型(GLサイエンス社製)を使用する。フィルターの細孔平均径は約10μmでよい。系内の圧力は、圧力調節弁V-1により任意の圧力に設定される。圧力調節弁は、±0.1MPaで系内の圧力を制御でき、最大使用圧力は41.5MPa(415bar)程度がよく、例えば、26-1721-24(TESECOM社製)を使用する。系内の圧力は、圧力計6で測定する。圧力計は、例えば、ブルドン式のLCG-350(最大使用圧力34.3MPa, GLサイエンス社製)を使用する。この圧力計には、上限接点出力端子が付いており、指定圧力でガス供給ポンプの電源が切れるように設置する。また、これらの圧力計の検定に、エコノミー圧力計、例えば、PE-33-A(歪ゲージ式、精度±0.3%、司測研社製)を使用する。

【0020】抽出部の圧力を制御するために、昇圧部と抽出部の間にストップバルブV-2を設置する。ストップバルブには、例えば、2Way Valve 02-0120(最大使用圧力98.0MPa, GLサイエンス社製)を用いる。また、安全のために安全弁7を設置する。安全弁は、例えば、スプリング式(AKICO社製)のもので、系内の圧力が34.3MPaで作動するように調整、検定する。なお、ポンペからフィルタまでの区間以外の昇圧部の配管には、例えば、1/16inchのステンレス管(SUS316、外径1.588mm、内径0.8mm)を用い、他の部分はすべて、例えば、1/8inchのステンレス管(SUS316、外径3.175mm、内径2.17mm)を用いる。

【0021】抽出部は、槽全体の高さ調節が可能な水恒温槽12内に設置する。水恒温槽の内容積は、80dm³がよく、例えば、温度制御器DB1000(チノー社製)により、水温を±0.1℃で制御できる。温度測温部16には、例えば、白金抵抗測温体1TPF483(チノー社製)を用いる。昇圧部から供給される液体二酸化炭素は、予熱カラム8へ送られる。予熱カラムは、溶媒(二酸化炭素)を平衡温度まで予熱し超臨界流体に

するためのものであり、例えば、1/8 inch ステンレス管 (SUS316、外径3.175mm、内径2.17mm、長さ約4m) を直径55mm、長さ140mm のスパイラル状に変形して、水恒温槽中に設置する。

【0022】予熱カラムにより超臨界流体とした二酸化炭素は、流体の逆流を防止する逆止弁9、例えば、SS-53F4 (最大使用圧力34.3MPa、AKICO社製) を通過し、ストップバルブV-3及びV-4を調節することにより被抽出試料を含む抽出セル10に導入される。ストップバルブV-3は、抽出セル内の気相部分の圧力を上昇させ試料溶液が直接噴出することを防ぐために設置した。抽出セルは、クイック開閉型抽出セル (AKICO社製) を用いることができ、例えば、材質SUS316、設計圧力39.2MPa (400kg/cm²)、設計温度423.15K (150℃)、内径55mm、高さ220mm、内容積500mlでよい。抽出セル内の塗料及び溶媒を攪拌するために変速型攪拌用モーター11 (例えば、AKICO社製) を設置する。攪拌速度は、20~300rpmでよく、デジタル回転表示計により攪拌シャフトの回転数を表示できる。変速型攪拌用モーターと抽出セル内の攪拌翼は電磁式ノンシール攪拌機 (例えば、材質SUS316) により接続する。

【0023】セル内の圧力は、ブルドン式圧力計13、例えば、E93004 (最大圧力49.0MPa、山崎計器製作所社製) により測定する。また、この圧力計の検定に、例えば、エコノミー圧力計PE-33-A (歪ゲージ式、精度±0.3%FS、FS:kgf/cm²、司測研社製) を使用する。セル内の圧力上昇による爆発を防止する目的で安全弁14を設置する。安全弁は、スプリング式のもの (例えば、AKICO社製) を使用し、系内の圧力が34.3MPaで作動するように調整、検定してある。

【0024】試料が溶解した超臨界流体 (二酸化炭素) は、保護管15を通り空気恒温槽19に導入される。保護管15は、例えば、1/8 inch ステンレス管 (SUS316、外径3.175mm、内径2.17mm、長さ約1m) を使用する。減圧に伴う試料の凝縮及び超臨界流体 (二酸化炭素) によるドライアイスの発生を防ぐために、保護管をヒーティングシステムにより約80℃に保持する。空気恒温槽19の内容積は、125dm³でよく、温度制御器、例えば、DB1000 (チノー社製) により、恒温槽内の温度を±0.05℃で制御できる。超臨界流体 (二酸化炭素) 中に溶解された塗料と溶媒は、予熱カラム8により操作温度まで昇温され、ストップバルブV-5を開放することにより、ノズル17から噴射される。ノズルはユニジェットノズル (例えば、オリフィス直径0.28mm、最高使用圧力280kg/cm²、タングステンカーバイド社製) を用いる。その構造を図2に示す。噴射された高分子固体原料

は堆積させる。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例には図1に示した装置を用いた。実施例中で用いた試料は、粉体状のものはそのまま用い、ペレット状のものは充填前に乳鉢を用いて完全に砕いて粉末状にして用いた。

【0026】実施例1

(1) 抽出セル10の中に高分子固体原料として、アクリル樹脂A (A-224S、成分: グリシジルメタクリレート、スチレン、メチルメタクリレート、数平均分子量5000、軟化点112℃、大日本インキ工業社製) 10g及びエタノール300mlを仕込み、セルを所定の位置に設置した。

(2) バルブV-2を閉じた状態で、ポンプ1より二酸化炭素を供給し、二酸化炭素を10分程度流し、実験装置内の漏れ試験を行った。

【0027】(3) 昇圧用ポンプ5により系内 (昇圧部) の圧力を25MPaまで上昇させた。この状態で圧力調節弁V-1で±1%に操作圧力を調整し、圧力調節弁とポンプの性能をチェックするため、バルブV-2から上流側をしばらく操作圧力で運転した。

(4) 水恒温槽12を35℃に、保護管15を80℃に温度制御した。

(5) 抽出部のすべてのバルブが閉じているか確認し、バルブV-2を開け、抽出部へ二酸化炭素ガスを送った。

(6) バルブV-3を開け、抽出セル内が操作圧力になるまでしばらく放置した。

【0028】(7) 抽出セル内を攪拌モーターにより攪拌した。デジタル回転表示計により攪拌シャフトの回転速度を調整した。

(8) 系全体を操作圧力まで加圧、調整し、圧力が一定となってから抽出セル内を攪拌モーターにより攪拌して30分程度放置した。攪拌シャフトの回転速度はデジタル回転表示計により調整した。

(9) バルブV-5を開け、200atmから100atmまで減圧させる間に噴射を行った。これによって超臨界流体 (二酸化炭素) 中に溶解した塗料と溶媒はノズル17よりパネル18に吹き付けた。

(10) パネル18と床面 (ガラス板) に堆積した微粒子を補集した。

(11) 走査型電子顕微鏡 (SEM) (明石製作所社製) によりその粒子を観察し、SEM像を図3に示した。また、島津レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-2000) により粒子径を測定した。セル内圧力200atm、セル内温度35℃、吹き付け距離30cmでの平均粒径は、1.5μmであった。

【0029】実施例2

高分子固体原料をポリエステル樹脂 (GV-150、成分: テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、数平均分子量3000、日本ユビカ社製) に代えたこと以外は実施例1と同様にして行った。セル内圧力200atm、セル内温度35℃、吹き付け距離30cmでの平均粒径は、1.1μmであった。捕集した微粒子を、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、SEM像を図4に示した。

【0030】実施例3

高分子固体原料をエポキシ樹脂 (YD-014、成分: ビスフェノールA/エピクロロヒドリン付加物、エポキシ価59、数平均分子量3000、東都化成社製) に代えたこと以外は実施例1と同様にして行った。セル内圧力200atm、セル内温度35℃、吹き付け距離30cmでの平均粒径は、1.4μmであった。捕集した微粒子を、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、SEM像を図5に示した。

【0031】実施例4

高分子固体原料をアクリルクリヤー粉体塗料 (パウダックスA-500、配合: アクリル樹脂、硬化剤、添加剤、日本ペイント社製) に代えたこと以外は実施例1と同様にして行った。セル内圧力200atm、セル内温度35℃、吹き付け距離30cmでの平均粒径は、1.0μmであった。捕集した微粒子を、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、SEM像を図6に示した。

【0032】実施例5

高分子固体原料をポリエステルエナメル粉体塗料 (パウダックスP-100、配合: ポリエステル樹脂、硬化剤、添加剤、顔料 (酸化チタン)、日本ペイント社製) に代えたこと以外は実施例1と同様にして行った。セル内圧力200atm、セル内温度35℃、吹き付け距離30cmでの平均粒径は、6.2μmであった。捕集した微粒子を、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、SEM像を図7に示した。

【0033】実施例6

圧力及び吹き付け距離が粒子径に及ぼす影響について検討した。吹き付け距離30cm、セル内温度35℃、圧力100~250atmの範囲における粒子径を実施例1と同様に、島津レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-2000) により測定し、圧力と標準偏差の関係を図8に示した。セル内圧力200atm、吹き付け距離10~50cmにおける粒子径を同様に測定し、吹き付け距離と粒径分布の関係を図9に、吹き付け距離と標準偏差の関係を図10に示した。

【0034】上記の結果より、圧力効果については、圧力が高いほど粒子径の標準偏差が小さくなり、分布幅が狭くなる。距離が大きくなるほど粒子径が小さくなり、分布幅は狭くなり均一な粒子が得られた。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、高分子固体原料を二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させて微粒化することにより、環境に悪影響を及ぼさず、安定的に高分子固体原料を微粒化し、粉体塗料及び粉体樹脂を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて、急速膨張により高分子微粒子を製造する装置を示す図である。

【図2】本発明で用いたノズル (オリフィス直径0.28mm、最高使用圧力280kg/cm²) の構造を示す図である。単位はmmである。

【図3】35℃、200atmから急速膨張させて得られたアクリル樹脂微粒子のSEM像である。

【図4】35℃、200atmから急速膨張させて得られたポリエステル樹脂微粒子のSEM像である。

【図5】35℃、200atmから急速膨張させて得られたエポキシ樹脂微粒子のSEM像である。

【図6】35℃、200atmから急速膨張させて得られたアクリルクリヤー粉体塗料微粒子のSEM像である。

【図7】35℃、200atmから急速膨張させて得られたポリエステルエナメル粉体塗料微粒子のSEM像である。

【図8】粒径分布における標準偏差と圧力の関係を示す図である。横軸は圧力 (atm)、縦軸は標準偏差である。

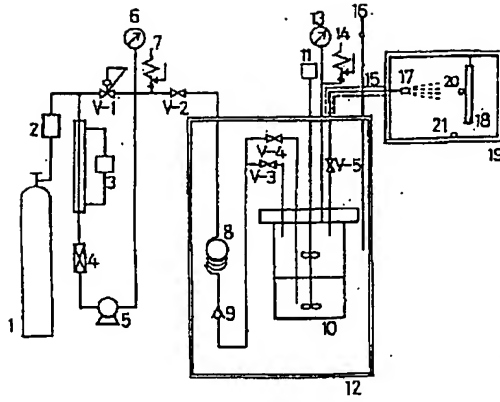
【図9】吹き付け距離と粒径分布の関係を示す図である。●は、メディアン径、○は、分布幅を示す。横軸は吹き付け距離 (cm)、縦軸は粒子径 (μm) である。

【図10】粒径分布における吹き付け距離と標準偏差の関係を示す図である。横軸は吹き付け距離 (cm)、縦軸は標準偏差である。

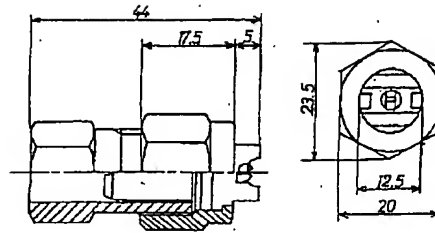
【符号の説明】

- 1 ポンベ
- 5 昇圧用ポンプ
- 10 抽出セル
- 12 水恒温槽
- 18 パネル

【図1】

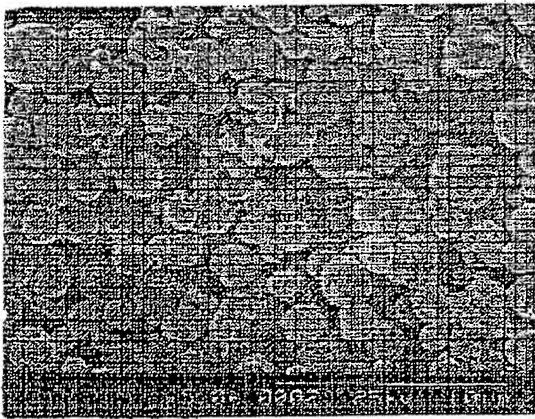


【図2】

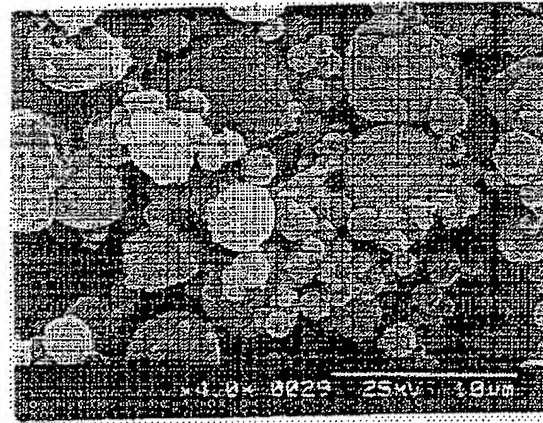
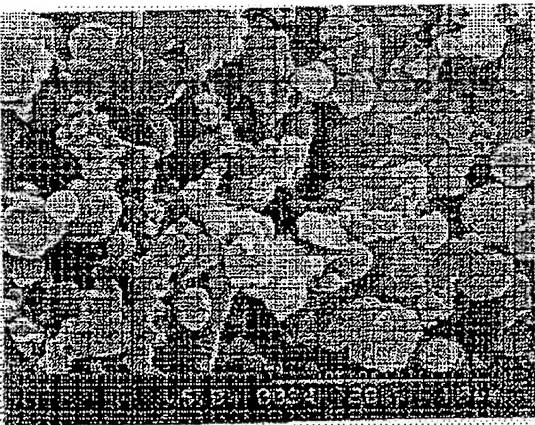


【図4】

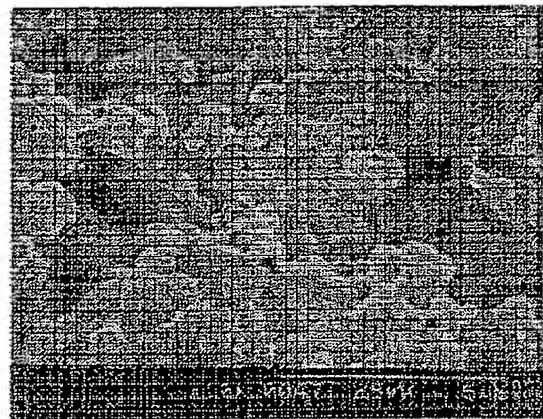
【図3】



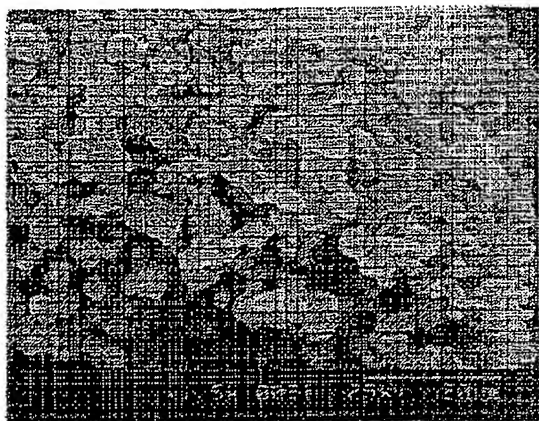
【図5】



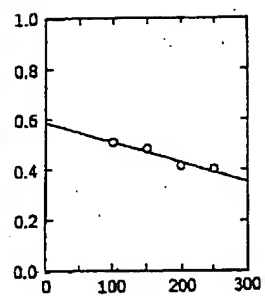
【図6】



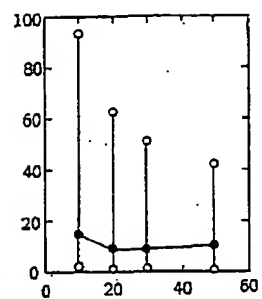
【図7】



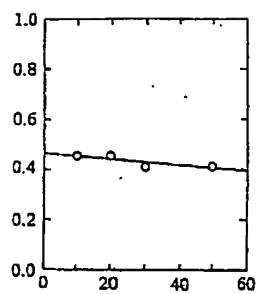
【図8】



【図9】



【図10】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-113652

(43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl.

C08J 3/12

(21)Application number : 06-264638

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1994

(72)Inventor : MISHIMA KENJI
YAMAGUCHI SHOHACHIRO
MORIYASU TSUNEO

(30)Priority

Priority number : 06224246 Priority date : 24.08.1994 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF FINE POLYMER PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce fine polymer particles stably without adversely affecting the environment by dissolving a solid polymer material in a supercritical phase using specific substances and allowing the resultant soln. to rapidly expand.

CONSTITUTION: A solid polymer material. pref. a synthetic resin or a coating powder, is dissolved in a supercritical phase using carbon dioxide and at least one polar org. solvent selected from among methanol, ethanol, propanol, and acetone and the resultant soln. is allowed to rapidly expand. The solid polymer material pref. comprises at least one material selected from among an acrylic resin, a polyester resin, an epoxy resin, an acrylic clear coating powder, an acrylic enamel coating powder, and a polyester enamel coating powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the macromolecule particle characterized by making it dissolve in a supercritical phase using a carbon dioxide and a polar organic solvent, and carrying out rapid expansion of the macromolecule solid-state raw material.

[Claim 2] The manufacture approach of a macromolecule particle according to claim 1 that a macromolecule solid-state raw material is synthetic resin or powder coatings.

[Claim 3] The manufacture approach of the macromolecule particle according to claim 2 which is at least one sort chosen from the group which synthetic resin or powder coatings becomes from acrylic resin, polyester resin, an epoxy resin, acrylic clear powder coatings, acrylic enamel powder coatings, and polyester enamel powder coatings.

[Claim 4] The manufacture approach of a macromolecule particle according to claim 1 that macromolecule solid-state raw materials are powder coatings.

[Claim 5] The manufacture approach of the macromolecule particle according to claim 1, 2, 3, or 4 which is at least one sort chosen from the group which a polar organic solvent becomes from a methanol, ethanol, propanol, and an acetone.

[Claim 6] The manufacture approach of the macromolecule particle according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 characterized by controlling the particle size distribution of the macromolecule particle manufactured by controlling at least one of working pressure and blasting distance in carrying out rapid expansion.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the macromolecule particle by making it dissolve in a supercritical phase using a carbon dioxide and a polar organic solvent, and carrying out rapid expansion in more detail, about the approach of atomizing a macromolecule solid-state raw material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Atomizing macromolecule solid-state raw materials, such as a coating containing synthetic resin and this, etc. is variously performed from raising such utility value. Conventionally, atomization of a macromolecule solid-state raw material was performed by grinding, the reacting method, etc. in many cases. Atomization of the macromolecule solid-state raw material by grinding was difficult to require much mechanical energy, for example, to manufacture a particle 1 micrometer or less efficiently. Moreover, the impurity mixed at the time of grinding, and there were problems, like distortion of a particle arises, there is fear of mixing of impurities, such as a solvent, in atomization of the macromolecule solid-state raw material by the reacting method, and purification of the manufactured particle is difficult — etc. — there was a problem.

[0003] The principle of RESS in which the solute it became impossible to be able to finish melting by carrying out rapid expansion after dissolving an inorganic oxide and a macromolecule in the supercritical water under elevated-temperature high pressure serves as a particle, fiber, a thin film, etc., and deposits is used for the reference ("science [of the high-pressure force], and technical" 1 volume, No. 4, 283-271 pages (1992)) by Tanaka and others, and it is SiO₂. The technique of atomizing is indicated. Although the principle of this RESS has the description in the place which carries out rapid expansion where a solid-state is dissolved in a supercritical object, this technique uses supercritical water, and it is SiO₂. Since it was related with manufacture of a particle, it was not what suggests possibility that it is actually applicable to manufacture of a macromolecule solid-state raw material.

[0004] The technique of manufacturing a particle or a thin film is indicated by making the mixed solvent of an organic solvent and supercritical fluid without polarities, such as toluene which dissolves the acrylic resin used as a coating raw material etc. in it even when it is independent in a ***** No. 500210 [61 to] official report in order to reduce the amount of the organic solvent used, form, and carrying out rapid expansion.

[0005] However, since the organic solvent remained after rapid expansion and this residual organic solvent dissolved the macromolecule solid-state raw material again in order to carry out rapid expansion, where a macromolecule solid-state raw material is dissolved also in an organic solvent using the toluene which does not have a polarity, the technique of a ***** No. 500210 [61 to] official report indication had the problem of being unable to atomize stably.

Furthermore, although organic solvents, such as toluene, were harmful to the body, it will volatilize in the above-mentioned process and there was a trouble on environmental protection. [0006] By the way, various coatings are used in paint of an automobile, home electronics, etc. In recent years, VOC regulation comes to be cried for and a water paint and powder coatings came

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ej

2005/12/12

especially powder coatings. Moreover, all have little effect on the body and do not have worries about environmental pollution.

[0016] In this invention, a particle is manufactured using the equipment which makes the above-mentioned macromolecule solid-state raw material form, and carries out rapid expansion for a supercritical phase using a carbon dioxide and the above-mentioned polar organic solvent. As a particle manufacturing installation used by this invention, the equipment using the supercritical fluid by the principle of RESS as shown in drawing 1 can be used, for example. The above-mentioned particle manufacturing installation consists of the pressure-up section from a bomb 1 to a stop valve V-2, and the extract section of the lower stream of a river.

[0017] The pressure-up section consists of the following. A siphon-type carbon-dioxide bomb is used for Bomb ** 1 in order to send liquid carbon dioxide to the pump 5 for pressure ups. In order to remove the moisture in the liquid carbon dioxide sent from a bomb, a dry pipe 2 is placed between a bomb and a pump. The specification of a dry pipe is good by the quality of the material SUS 316, maximum-allowable-working-pressure 20MPa, the bore of 35.5mm, and die length of 310mm.

[0018] Moreover, for example, molecular-sieve SA (1/16 inch Pellet, GL Saiensu-Sha make) is used for a desiccating agent. The liquid carbon dioxide removed in moisture by the dry pipe is [about] in a refrigeration unit 3, BL-22 [for example,], (the Yamato science company make), - it is cooled by the ethylene glycol kept at 12 degrees C, and is sent to the pump 5 (gas supply pump) for pressure ups. The single plunger pump for high pressures, for example, APS-5L, (maximum-pressure 58.8MPa, working pressure 49.0MPa, a flow rate 0.5 - 5.2 ml/min, GL Saiensu-Sha make) is used for a gas supply pump.

[0019] The pump head part is equipped with the refrigeration unit in order to prevent evaporation of liquid carbon dioxide. Moreover, in order to prevent impurities, such as dust, mixing in a gas supply pump, for example, four to FT10 mold (GL Saiensu-Sha make) is used as a filter 4. The pore pitch diameter of a filter is good at about 10 micrometers. The pressure in a system is set as the pressure of arbitration by the pressure regulating valve V-1. A pressure regulating valve can control the pressure in a system by **0.1MPa, 41.5MPa(s) (415bar) extent of a maximum working pressure is good, for example, 26-1721-24 (product made from TESCOM) is used. The pressure in a system is measured with a pressure gage 6, LCG-350 (maximum-working-pressure 34.3MPa, GL Saiensu-Sha make) of for example, a bull boss type is used for a manometer. The upper limit contact output terminal is attached to this pressure gage, and it installs so that a gas supply pump may be turned off by the assignment pressure. Moreover, economy manometer, for example, PE-33-A (a strain gage type, **0.3% of precision, Tsukasa Sokken CO., LTD. make) is used for assay of these manometers.

[0020] In order to control the pressure of the extract section, a stop valve V-2 is installed between the pressure-up section and the extract section. In a stop valve, it is 2Way. Valve 02-0120 (maximum-working-pressure 98.0MPa, GL Saiensu-Sha make) is used. Moreover, a relief valve 7 is installed for insurance. A relief valve is a spring-loaded type (product made from AKICO) thing, and it adjusts and it is authorized as the pressure in a system operating by 34.3MPa(s). In addition, other parts use 1/8 inch stainless steel tubing (SUS316, the outer diameter of 3.175mm, bore of 2.17mm) for piping of the pressure-up sections other than the section from a bomb to a filter altogether using 1/16 inch stainless steel tubing (SUS316, the outer diameter of 1.588mm, bore of 0.8mm).

[0021] The extract section is installed in the water thermostat 12 in which the height control of the whole tub is possible. The content volume of a water thermostat is 80dm³. It is good, for example, water temperature can be controlled by **0.1 degrees C with a temperature selector DB1000 (CHINO Corp. make). Platinum resistance temperature detector ITPF483 (CHINO Corp. make) is used for the temperature temperature measurement section 16. The liquid carbon dioxide supplied from the pressure-up section is sent to the preheating column 8. A preheating column is for carrying out the preheating of the solvent (carbon dioxide) to terminal temperature, and making it supercritical fluid, for example, transforms 1/8 inch stainless steel tubing (SUS316, the outer diameter of 3.175mm, the bore of 2.17mm, die length of about 4m) with a diameter [of 55mm], and a die length of 140mm in the shape of a spiral, and is installed into a water

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ej

2005/12/12

to attract attention among these as what is replaced with a solvent mold coating with a possibility of polluting an environment. However, the water paint has the fault in which the engine performance is inferior as compared with a solvent mold coating, could not avoid effect from humidity, and was not able to solve the difficulty of viscous control in essence from volatile badness.

[0007] From the above-mentioned situation, recently, powder coatings attract attention and improvement in the quality came to be desired. In order to raise the engine performance of powder coatings, the particle needed to be made into the particle diameter of about 30-50 micrometers, and, moreover, distribution of particle diameter needed to be controlled within fixed limits.

[0008] Furthermore, since powder coatings essentially apply the adsorption power of static electricity, and the painted surface is made they to apply and carry out heating melting, they are stiffened and make a paint film form by this, they were what cannot avoid being generated by the amount of excess in the process of spreading to the painted surface by a spray etc. Then, when a part for the excess produced after the spreading process to the painted surface of a spray etc. could be collected and reused, the advantage in the financial side became what was greatly excellent also from the point of environmental protection again, but when the foreign matter of a solvent and others was mixing into powder coatings, it was difficult [it] to reuse a part for the excess after spreading.

[0009] Powder coatings manufacture the solid coating which is a macromolecule solid-state raw material to a pellet type until now, and this is ground mechanically and, usually, was manufactured. It was difficult for the powder coatings manufactured by this grinding to make that particle diameter into homogeneity, and when [to the painted surface] it applied, since it was difficult to make a thin film form, the present condition was limited only to fixed applications, such as a guard rail and a steel pipe.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the approach of atomizing stably a macromolecule solid-state raw material, especially a powder-coatings raw material, in view of the above, without having a bad influence on an environment.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The summary of this invention dissolves a macromolecule solid-state raw material in a supercritical phase using a carbon dioxide and a polar organic solvent, and is in the place which manufactures a macromolecule particle by carrying out rapid expansion after that.

[0012] Moreover, in carrying out rapid expansion of the supercritical phase, the summary of this invention is also in the place which controls the particle size distribution of the macromolecule particle to manufacture in the above-mentioned approach by controlling at least one of working pressure and blasting distance.

[0013] It is not restricted especially as a macromolecule solid-state raw material which can apply the manufacture approach of this invention, but the coating containing the synthetic resin and this which are generally used etc. can be mentioned. As such a thing, acrylic resin, polyester resin, an epoxy resin, acrylic clear powder coatings, polyester enamel powder coatings, etc. can be mentioned.

[0014] When the above-mentioned macromolecule solid-state raw materials are powder coatings, the utility value of especially the manufacture approach of this invention is high. As the above-mentioned powder coatings, especially if usually used for paint of an automobile, home electronics, etc., it will not be limited, for example, acrylic clear powder coatings, polyester enamel powder coatings, etc. can be mentioned.

[0015] In this invention, the above-mentioned macromolecule solid-state raw material is dissolved in a supercritical phase using a carbon dioxide and a polar organic solvent. It is not limited especially as the above-mentioned polar organic solvent, for example, a methanol, ethanol, propanol, an acetone, etc. can be mentioned. The above-mentioned polar organic solvent does not have a possibility of mixing into a particle, when not dissolving the macromolecule which atomized unlike nonpolar solvents, such as toluene, and manufacturing

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ej

2005/12/12

thermostat.

[0022] The carbon dioxide made into supercritical fluid with the preheating column passes the check valve 9 which prevents the back flow of a fluid, SS-53F4 [for example,], (maximum-working-pressure 34.3MPa, product made from AKICO), and is introduced into the extract cel 10 containing an extracted sample by adjusting a stop valve V-3 and V-4. The stop valve V-3 was installed in order to prevent raising the pressure of the gaseous-phase part in an extract cel, and the sample solution spouting directly. A quick closing motion mold extract cel (product made from AKICO) can be used for an extract cel, for example, it is good at the quality of the material SUS 316, design pressure 39.2MPa (400kg/cm²), design-temperature 423.15K (150 degrees C), the bore of 55mm, height of 220mm, and 500ml of content volume. In order to stir the coating and solvent in an extract cel, the motor 11 (for example, product made from AKICO) for gear change mold stirring is installed. 20 - 300rpm is sufficient as agitating speed, and it can display the rotational frequency of a stirring shaft with a digital rotation display meter. The stirring aerofol in the motor for gear change mold stirring and an extract cel is connected with an electromagnetic non seal agitator (for example, the quality of the material SUS 316).

[0023] The pressure in a cel is measured with the bull boss type pressure gage 13, E93004 [for example,], (maximum-pressure 49.0MPa, the Yamazaki instrument factory company make). Moreover, for example, economy manometer PE-33-A (a strain gage type, **0.3% of precision FS, FS3kgf/cm², Tsukasa Sokken CO., LTD. make) is used for assay of this manometer. A relief valve 14 is installed in order to prevent explosion by the pressure buildup in a cel. A spring-loaded type thing (for example, product made from AKICO) is used for a relief valve, it has adjusted and it has authorized it as the pressure in a system operating by 34.3MPa(s).

[0024] The supercritical fluid (carbon dioxide) which the sample dissolved is introduced into an air thermostat 19 through the protecting tube 15. For example, 1/8 inch stainless steel tubing (SUS316, the outer diameter of 3.175mm, the bore of 2.17mm, die length of about 1m) is used for the protecting tube 15. In order to prevent condensation of the sample accompanying reduced pressure, and generating of the dry ice by supercritical fluid (carbon dioxide), the protecting tube is held at about 80 degrees C by the heating system. The content volume of an air thermostat 19 is 125dm³. The temperature in a thermostat is controllable by **0.05 degrees C with a temperature selector 1000 (CHINO Corp. make), for example, DB. The temperature up of the coating and solvent which were dissolved into supercritical fluid (carbon dioxide) is carried out to operating temperature by the preheating column 8, and they are injected from a nozzle 17 by operating a stop valve V-5. A nozzle uses a uni-jet nozzle (for example, the orifice diameter of 0.28mm, the maximum allowable working pressure of 280kg/cm², and tungsten-carbide company make). The structure is shown in drawing 2. The injected macromolecule solid-state raw material is made to deposit.

[0025]

[Example] Although the example of this invention is hung up over below and explained to it in more detail, this invention is not limited to these examples. In addition, the equipment shown in drawing 1 was used for the following examples. The fine-particles-like thing used the sample used in the example as it was, and the thing of a pellet type used the mortar before restoration, it was broken completely and used by making it into the shape of powder.

[0026] Into the example 1(1) extract cel 10, as a giant-molecule solid-state raw material, acrylic resin A(A-224S component: glycidyl methacrylate, styrene, methyl methacrylate, number average-molecular-weight 5000, 112 degrees-C [of softening temperatures], Daippon Ink industrial company make)10g and ethanol 300ml were taught, and the cel was installed at the position.

(2) Where a bulb V-2 is closed, from the bomb 1, the carbon dioxide was supplied and the leakage test in a sink and an experimental device was performed for the carbon dioxide about 10 minutes.

[0027] (3) The pressure in a system (pressure-up section) was raised to 25MPa(s) with the pump 5 for pressure ups. In order for a pressure regulating valve V-1 to adjust an actuation pressure to **1% in this condition and to check the engine performance of a pressure regulating valve and a pump, the upstream was operated by the actuation pressure for a while from the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ej

2005/12/12

bulb V-2.

(4) The water thermostat 12 was made into 35 degrees C, and temperature control of the protecting tube 15 was made to 80 degrees C.

(5) It checked whether all the bulbs of the extract section would have closed, the bulb V-2 was opened, and the choke damp was sent to the extract section.

(6) The bulb V-3 was opened, and it was left for a while until the inside of an extract cel became an actuation pressure.

[0028] (7) The inside of an extract cel was stirred by the stirring motor. The digital rotation display meter adjusted the rotational speed of a stirring shaft.

(8) After it pressurized and adjusted the whole system to the actuation pressure and the pressure became fixed, the inside of an extract cel was stirred by the stirring motor, and was left about 30 minutes. The digital rotation display meter adjusted the rotational speed of a stirring shaft.

(9) The bulb V-5 was opened, and while making it decompress from 200atm to 100atm(s), it injected. The coating and solvent which dissolved into supercritical fluid (carbon dioxide) by this were sprayed on the panel 18 from the nozzle 17.

(10) The collection of the particle deposited on the floor line (glass plate) was carried out to the panel 18.

(11) The particle was observed with the scanning electron microscope (SEM) (the Akashi factory company make), and the SEM image was shown in drawing 3. Moreover, particle diameter was measured with the Shimadzu laser diffraction type particle-size-distribution measuring device (SALD-2000). Mean particle diameter with cel internal pressure 200atm, a test chamber temperature [of 35 degrees C], and a blasting distance of 30cm was 1.5 micrometers.

[0029] It carried out like the example 1 except having replaced the example 2 giant-molecule solid-state raw material with polyester resin (GV-150, a component: a terephthalic acid, neopentyl glycol, ethylene glycol, number average molecular weight 3000, Japan U-PiCA Co., Ltd. make). Mean particle diameter with cel internal pressure 200atm, a test chamber temperature [of 35 degrees C], and a blasting distance of 30cm was 1.1 micrometers. The particle which carried out the collection was observed with the scanning electron microscope (SEM), and the SEM image was shown in drawing 4.

[0030] It carried out like the example 1 except having replaced the example 3 giant-molecule solid-state raw material with the epoxy resin (YD-014, a component: bisphenol A / epichlorohydrin addition product, epoxy value 59, number average molecular weight 3000, Tohto Kasei Co., Ltd. make). Mean particle diameter with cel internal pressure 200atm, a test chamber temperature [of 35 degrees C], and a blasting distance of 30cm was 1.4 micrometers. The particle which carried out the collection was observed with the scanning electron microscope (SEM), and the SEM image was shown in drawing 5.

[0031] It carried out like the example 1 except having replaced the example 4 macromolecule solid-state raw material with acrylic clear powder coatings (PAUDAKKUSU A-500, combination: acrylic resin, a curing agent, an additive, Nippon Paint Co., Ltd. make). Mean particle diameter with cel internal pressure 200atm, a test chamber temperature [of 35 degrees C], and a blasting distance of 30cm was 1.0 micrometers. The particle which carried out the collection was observed with the scanning electron microscope (SEM), and the SEM image was shown in drawing 6.

[0032] It carried out like the example 1 except having replaced the example 5 macromolecule solid-state raw material with polyester enamel powder coatings (PAUDAKKUSU P-100, combination: polyester resin, a curing agent, an additive, a pigment (titanium oxide), Nippon Paint Co., Ltd. make). Mean particle diameter with cel internal pressure 200atm, a test chamber temperature [of 35 degrees C], and a blasting distance of 30cm was 6.2 micrometers. The particle which carried out the collection was observed with the scanning electron microscope (SEM), and the SEM image was shown in drawing 7.

[0033] The effect example 6 pressure and blasting distance effect particle diameter was considered. The blasting distance of 30cm, the test chamber temperature of 35 degrees C, and the particle diameter in the range of pressure 100-250atm were measured like the example 1

with the Shimadzu laser diffraction type particle-size-distribution measuring device (SALD-2000), and the relation between a pressure and standard deviation was shown in drawing 8. The particle diameter in cel internal pressure 200atm and the blasting distance of 10-50cm was measured similarly, the relation between blasting distance and particle size distribution was shown in drawing 9, and the relation between blasting distance and standard deviation was shown in drawing 10.

[0034] From the above-mentioned result, about a pressure effect, the standard deviation of particle diameter becomes small, so that a pressure is high, and distribution width of face becomes narrow. Particle diameter became small, so that distance became large, distribution width of face became narrow and the uniform particle was obtained.

[0035]

[Effect of the Invention] According to this invention, by making it dissolve in a supercritical phase using a carbon dioxide and a polar organic solvent, carrying out rapid expansion of the macromolecule solid-state raw material, and atomizing it, it cannot have a bad influence on an environment, but a macromolecule solid-state raw material can be atomized stably, and powder coatings and fine-particles resin can be manufactured.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the equipment which manufactures a macromolecule particle by rapid expansion using a carbon dioxide and a polar organic solvent by this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the structure of the nozzle (the orifice diameter of 0.28mm, and maximum allowable working pressure of 280kg/cm²) used by this invention. A unit is mm.

[Drawing 3] It is the SEM image of 35 degrees C and the acrylic resin particle which was made to carry out rapid expansion and was obtained from 200atm.

[Drawing 4] It is the SEM image of 35 degrees C and the polyester resin particle which was made to carry out rapid expansion and was obtained from 200atm.

[Drawing 5] It is the SEM image of 35 degrees C and the epoxy resin particle which was made to carry out rapid expansion and was obtained from 200atm.

[Drawing 6] It is the SEM image of 35 degrees C and the acrylic clear powder-coatings particle which was made to carry out rapid expansion and was obtained from 200atm.

[Drawing 7] It is the SEM image of 35 degrees C and the polyester enamel powder-coatings particle which was made to carry out rapid expansion and was obtained from 200atm.

[Drawing 8] It is drawing showing the relation between the standard deviation in particle size distribution, and a pressure. An axis of abscissa is a pressure (atm) and an axis of ordinate is standard deviation.

[Drawing 9] It is drawing showing the relation between blasting distance and particle size distribution. - The diameter of a median and O show distribution width of face. An axis of abscissa is blasting distance (cm), and an axis of ordinate is particle diameter (micrometer).

[Drawing 10] It is drawing showing the relation between the blasting distance in particle size distribution, and standard deviation. An axis of abscissa is blasting distance (cm), and an axis of ordinate is standard deviation.

[Description of Notations]

- 1 Bomb
- 5 Pump for Pressure Ups
- 10 Extract Cel
- 12 Water Thermostat
- 18 Panel

[Translation done.]

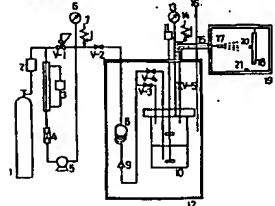
* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

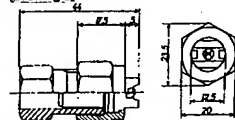
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

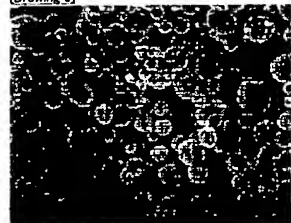
[Drawing 1]



[Drawing 2]



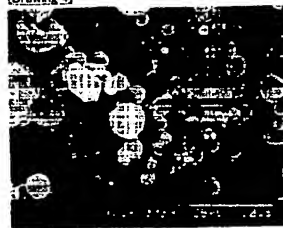
[Drawing 3]



http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/12/12

[Drawing 4]



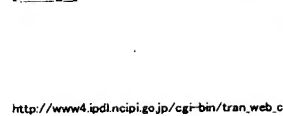
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]

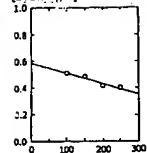


http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

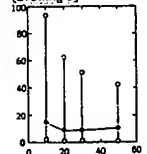
2005/12/12



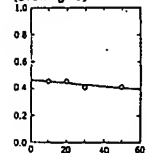
[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Translation done.]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2005/12/12